

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-055919

(43)Date of publication of application : 03.04.1982

(51)Int.Cl.

C08G 59/40
C08G 59/68

(21)Application number : 55-129227

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 19.09.1980

(72)Inventor : ITO TAKEO
HAYASE SHUJI
SUZUKI SHIYUICHI

(54) EPOXY RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: An epoxy resin composition which is steady-curing and easy to handle, prepared by adding alumina and a specified organosilicon compound as a curing catalyst.

CONSTITUTION: Use is made of an organosilicon compound having Si-bonded OH groups (or groups which form OH groups upon hydrolysis), e.g., triphenylmethoxy-silane, 1,3-dimethoxy-1,3-dimethyl-1,3-diphenyldisiloxane. Namely, 100pts.wt. epoxy compound, e.g., bisphenol A-derived epoxy resin, about 0.5W100pts.wt. above organosilicon compound and about 5W400pts.wt. alumina powder are mixed together. Furthermore, a carboxylic acid anhydride, e.g., phthalic anhydride can also be added.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑫特許公報(B2)

昭57-57490

⑬Int.Cl.³
C 08 G 59/68

識別記号 庁内整理番号
6958-4J

⑭公告 昭和57年(1982)12月4日

発明の数 2

(全5頁)

1

2

⑮エポキシ系樹脂組成物

⑯特 願 昭55-129227

⑰出 願 昭55(1980)9月19日

⑱公 開 昭57-55919

⑲昭57(1982)4月3日

⑳発 明 者 伊藤武男

川崎市幸区小向東芝町1 東京芝浦
電気株式会社総合研究所内

㉑発 明 者 早瀬修二

川崎市幸区小向東芝町1 東京芝浦
電気株式会社総合研究所内

㉒発 明 者 鈴木脩一

川崎市幸区小向東芝町1 東京芝浦
電気株式会社総合研究所内

㉓出 願 人 東京芝浦電気株式会社

川崎市幸区堀川町72番地

㉔代 理 人 弁理士 則近憲佑 外1名

㉕特許請求の範囲

1 分子中に少なくとも1個のエポキシ基を有するエポキシ化合物に、

(a) 分子中にSi原子に結合するOH基もしくは加水分解によつてOH基を生成し得る基のうちの少なくとも1種を有する有機ケイ素化合物および

(b) アルミナを添加配合し、触媒としての効果を利用することを特徴とするエポキシ系樹脂組成物。

2 有機ケイ素化合物がアルコキシシラン化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のエポキシ系樹脂組成物。

3 分子中に少なくとも1個のエポキシ基を有するエポキシ化合物に、

(a) 分子中にSi原子に結合するOH基もしくは加水分解によつてOH基を生成し得る基のうちの少なくとも1種を有する有機ケイ素化合物、

(b) カルボン酸無水物および

(c) アルミナを添加配合し、触媒としての効果を利用することを特徴とするエポキシ系樹脂組成物。

5 発明の詳細な説明

本発明は有機ケイ素化合物とアルミナ(Al_2O_3)によつて硬化するエポキシ系樹脂組成物に関する。

エポキシ化合物の重合乃至硬化触媒として BF_3 錯体、アミン類、或いは有機金属化合物が、また硬化剤としてアミン系化合物や酸無水物が知られている。ところで重合乃至硬化触媒として BF_3 錯体やアミン類を用いた場合には重合率の点良好であるが、重合度が低く、且つ硬化した状態での機械的もしくは電気的特性などが劣ると云う欠点があり、また有機金属化合物を用いた場合には貯蔵中に活性を失ない易いと云う不都合がある。一方硬化剤としてアミン系化合物を用いると低温硬化が可能であると云う利点を有する反面、ポットライフが劣るうえ毒性もあり取扱い難いと云う問題がある。

また酸無水物系硬化剤では通常第3級アミンなどの促進剤を併用した場合はポットライフが短いという欠点があつた。一方、シリコン樹脂とエポキシ樹脂とを金属キレート化合物によつて反応・硬化させようとする試みもあるが、やはりポットライフが短いのが難点である。

アルミナ(Al_2O_3)はシリカ(SiO_2)とともにエポキシ樹脂の充てん剤として広く使われており、殊に耐SF₆ガス用の注型用樹脂の充てん剤としては極めて有用であることが知られている。しかしながら、この場合を含め、これまでアルミナはエポキシ樹脂等に配合する場合には単に充てん剤としての機能を利用しているに過ぎなかつた。本発明は或る種の有機ケイ素化合物およびアルミナがそれぞれエポキシ樹脂の単なる共重合成分や充てん剤としてでなく、それらを同時に用いた

3

場合にはエポキシ樹脂を硬化する二成分系触媒としても挙動することを見出し、それによつて取扱ひ易く且つ重合、硬化も容易でまた硬化した状態ではすぐれた電気絶縁特性など発揮するエポキシ系樹脂組成物を提供しようとするものである。

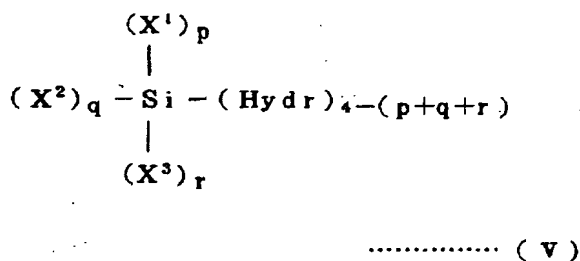
以下本発明を詳細に説明すると、本発明は、分子中に少なくとも1個のエポキシ基を有するエポキシ化合物に、

- (a) 分子中に Si 原子に結合する OH 基もしくは加水分解によつて OH 基を生成し得る基を少くとも1種有する有機ケイ素化合物および、
(b) アルミナを含有せしめてこれらについて触媒としての効果を併せて利用することを特徴とするエポキシ系樹脂組成物である。

即ち、本発明はエポキシ樹脂乃至エポキシ化合物に、有機ケイ素化合物とアルミナとを配合して成る樹脂組成物であり、有機ケイ素化合物とアルミナがエポキシ樹脂の重合乃至硬化触媒としての作用を併せ持つことによつて特徴づけられる。

本発明に用いる有機ケイ素化合物としては、以下に説明するオルガノシラン、及びオルガノシロキサンがある。

本発明に用いるオルガノシランは、一般式(V)



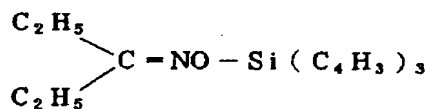
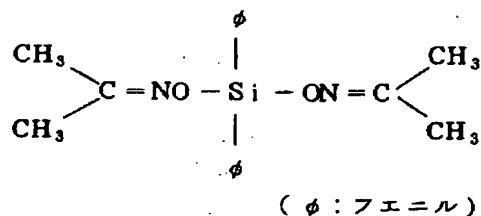
〔上式中、HydrはOH基または加水分解によつてOH基を生成する基を意味し、 X^1 、 X^2 及び X^3 は同一でも異なつてもよく、炭素原子数1～5側のアルキル基；フェニル基、トリル基、パラメトキシフェニル基、パラクロルフエニル基、パラニトロフェニル基等のアリール基；ベンジル基、フエネチル基、パラメトキシベンジル基、パラメチルベンジル基等のアラルキル基；ビニル基、アリル基、プロベニル基、ブテニル基等のアルケニル基又はアセチル基、ベンゾイル基、トリフロアセチル基等のアシル基などを表わす。p、q及びrは、0～3の整数で、 $p+q+r$ は3以下

4

である。〕で表わされる。

上記のオルガノシランのうち、本発明によつてより好ましいものとしては、例えばトリフェニルメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン、ジフェニルメチルメトキシシラン、フェニルビニルメチルメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリ(パラメトキシフェニル)メトキシシラン、トリアセチルメトキシシラン、ジフェニルエチルエトキシシラン、ジフェニルプロピルエトキシシラン、ジフェニルメチルアセトキシシラン、ジフェニルジプロピオニルオキシシラン、ジフェニルメチルトリフェニルアセトキシシラン、トリ(パラニトロフェニル)メトキシシラン、トリアセチルメトキシシラン、フェニルジビニルプロポキシシラン、2-ブテニルジフェニルメトキシシラン、ジ(2-ペンテニル)フェニルエトキシシラン、フェニルジプロピルメトキシシラン、トリ(パラメトキシフェニル)エトキシシラン、パラメチルベンジルトリメトキシシラン、トリフルオロアセチルトリメトキシシラン、ジ(パラクロルフエニル)ジエトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリプロピルメトキシシラン、トリブチルエトキシシラン、トリイソブチルアセトキシシラン、

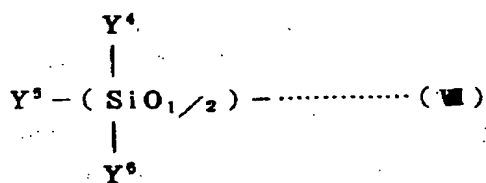
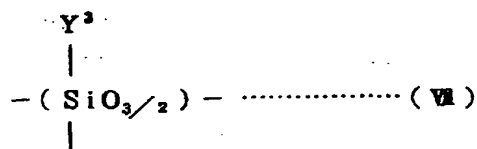
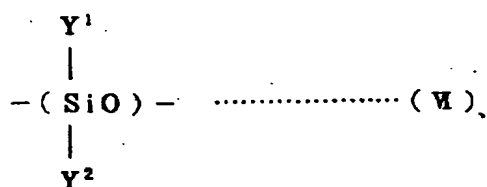
30



およびこれらの加水分解生成物があげられる。

また、本発明に用いるオルガノシロキサンは、下記の式(VI)で表わされる二官能性単位及び／又は下記の式(VII)で表わされる三官能性単位から成り、そのシロキサン鎖の末端が下記の式(VIII)で表わされる一官能性単位により封じられたものであつて、

5



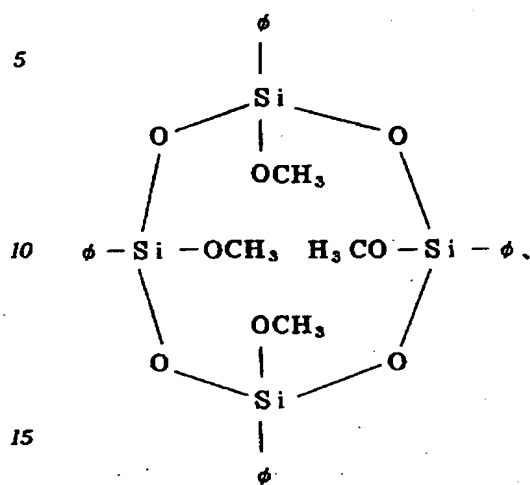
〔上式中、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 、 Y^5 及び Y^6 は同一でも異なつてもよく、 $-OH$ 基；加水分解性基；炭素原子数1～5個のアルキル基；フェニル基、20トリル基、パラメトキシフェニル、パラクロルフエニル、パラシアノフェニル等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、パラメトキシベンジル基、パラメチルベンジル等のアラルキル基；ビニル基、アリル基、プロベニル基、ブテニル等のアルケニル基、アセチル基、ベンゾイル基、トリフルオロアセチル基等のアシル基などを表わす〕特に、構成単位の少なくとも一つが、 OH 基および加水分解性基の少なくとも一つを含むものである。

上記オルガノシロキサンのうち、重合度が50 30以下で、 OH 基当量もしくは加水分解性基当量が1000以下のものが本発明に適し、更には上記当量が50～500であるものが好ましい。

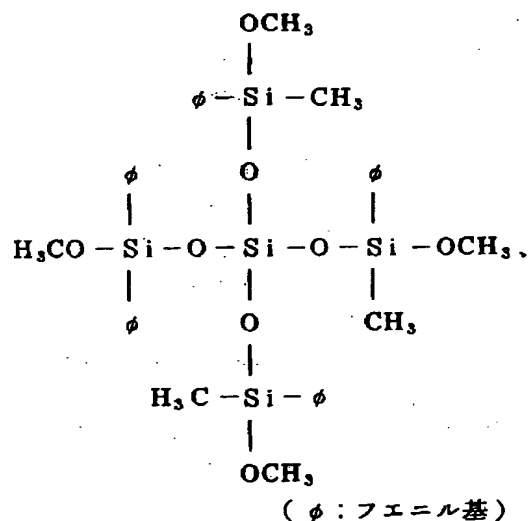
このような好ましいオルガノシロキサンの具体例としては、1・3-ジメトキシ-1・3-ジメ 35チル-1・3-ジフェニルジシロキサン、1・5-ジエトキシ-1・3・5-トリメチル-1・3・5-トリフェニルトリシロキサン、1・7-ジメトキシ-1・3・5・7-テトラメチル-1・3・5・7-テトラフェニルテトラシロキサン、1・403-ジメトキシテトラフェニルジシロキサン、1・5-ジメトキシ-3・3-ジメチル-1・5-テトラフェニルトリシロキサン、1・3・5-トリメトキシペンタフェニルトリシロキサン、1・5

6

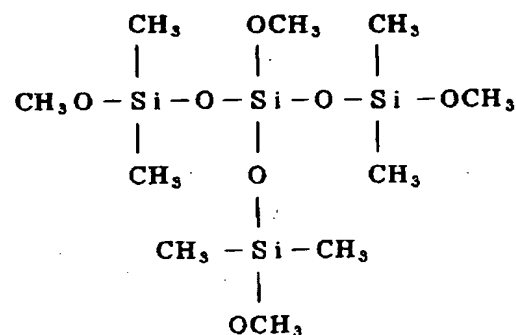
ージメトキシヘキサ(p-メトキシフェニル)トリシロキサン、



(ϕ ：フェニル基)



(ϕ ：フェニル基)



等およびこれらの加水分解生成物があげられ、ま

7

たQ1-3037(メトキシ基含量18重量%、東芝シリコン社商品名)やSH6018(OH当量約400、東レシリコン社商品名)等の商品名で入手し得るシリコン樹脂も該当する。

しかして上記オルガノシラン、オルガノポリシロキサン化合物は1種もしくは2種以上の混合系で用いてもよく、またその添加配合量はエポキシ樹脂に対し重量比で0.005~100%好ましくは1~50%程度で充分である。

本発明においてエポキシ樹脂の硬化触媒の他の一組成分をなし、且つ充てん剤としての割合を併せ持つアルミナとしては例えば溶融アルミナ、ローソーダアルミナ、超微粒子酸化アルミ、アルミナホワイト、活性アルミナ、アルミノシリカゲルなどの Al_2O_3 もしくは Al_2O_3 含有化合物が挙げられる。しかして、アルミナは粉体状で使用する事が好ましく、その添加量はエポキシ樹脂に対し、重量比で5~400%、好ましくは20~200%程度が良い。

本発明において主成分となるエポキシ化合物のうち、一官能性エポキシ化合物としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブテンオキシド、スチレンオキシド、フェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテルなどが挙げられる。エポキシ化合物としては、特に限定されないが、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアネートやヒダントインエポキシの如き含複素環エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、プロピレングリコールジグリシジルエーテルやペンタエリスリトールポリグリシジルエーテルなどの脂肪族系エポキシ樹脂、芳香族、脂肪族もしくは脂環式のカルボン酸とエピクロルヒドリンとの反応によつて得られるエポキシ樹脂、スピロ環含有エポキシ樹脂オルソ・アリル・フェノールノボラック化合物とエピクロルヒドリンとの反応生成物であるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノールAのそれぞれの水酸基のオルソ位にアリル基を有するジアリルビスフェノール化合物とエピクロルヒドリンとの反応生成物であるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂などのいずれを用いても差支えない。

8

本発明においてはさらにカルボン酸無水物を添加配合することも有効である。カルボン酸無水物としては無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルーヘキサヒドロ無水フタル酸、ナジック酸無水物、メチルーナジック酸無水物、クロレンジイック酸無水物、ドデシニル無水コハク酸、メチル無水コハク酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、ピロメリット酸無水物、無水マレイン酸などが挙げられ、これらは単独もしくは併用しても支障ない。これら酸無水物はエポキシ樹脂に対し、当量比で0.9以下、好ましくは0.2~0.7の範囲で使用する。

本発明のエポキシ系樹脂組成物はアルミナと有機ケイ素化合物を二成分系触媒として用いているため、触媒成分を分離した二液性樹脂として長期間安定に貯蔵することができる。また特にアルコキシ基のような加水分解によつてOHを生成する基を有する有機ケイ素化合物を用いる場合は一液でも貯蔵安定性が良好である。またアルミナは従来知られている有機アルミニウム系触媒とは異なり空気中で安定であるため取扱い易く、しかも50~200℃に加熱された場合すみやかな硬化に寄与する。しかしてその硬化物はすぐれた電気特性機械特性を有しているおり、殊に注型、成形材料用に適した性能を発揮する。

次に本発明の実施例を記載する。

実施例 1

脂環式エポキシ樹脂チツソノツクス221(商品名、チツソ社)100重量部、メチルテトラヒドロ無水フタル酸HN-2200(商品名、日立化成社)50重量部、 CH_3O 基含有の有機ケイ素化合物TSR-165(商品名、東芝シリコン社)20重量部および活性アルミナ粉末150重量部を加熱混合し、減圧脱泡の後、金型に流し込んで130℃×3時間、180℃×15時間硬化し厚さ2mmの板を得た。この板から曲げ強さ測定用の試験片を切り出し、JISK-6911に準拠して測定を行つたところ、室温で16.5kg/mm²であつた。また150℃における誘電正接は1.4%であつた。

実施例 2

蒸留精製したシクロヘキセンオキシド200gにジフェニルシランジオール10gを添加溶解さ

9

せた後、300メツシユの活性アルミナ100gを分散させ60℃で15時間反応させたところ収率45%で白色固体ポリマーが得られた。

比較のため上記においてジフェニルランジオールを用いない他は同じ条件で反応させたがポリマーは得られなかつた。

実施例 3

脂環式エポキシ樹脂チツソノックス221（商品名チツソ社）100重量部、HO基含有の有機ケイ素化合物SH6018（商品名、東レシリコン社）10重量部および活性アルミナ粉末50重量部を混合し、金型に流し込み、1300℃で15時間加熱硬化させて厚さ1mmの板を得た。こ

10

の硬化樹脂系板は充分に硬化反応が進んでおり、150℃での誘電正接が18%であつた。

実施例 4

ビスフェノールF型エポキシ樹脂エビクロン830（商品名、大日本インキ社）30重量部、脂環式エポキシ樹脂チツソノックス221 70重量部、HO基含有有機ケイ素化合物SH6018（商品名、東レシリコン社）40重量部および活性アルミナ粉末100重量部を混合し、金型に流し込み、180℃で15時間加熱硬化させて厚さ1mmの硬化樹脂系の板を得た。またこの板について誘電正接を測定したところ150℃で40%であつた。

第1項記載のブレンド物。

5 カルボン酸含有単位はマレイン酸水素エチルであるところの特許請求の範囲第4項記載のブレンド物。

6 コポリエステルエラストマー成分中の短鎖エステル単位はコポリエステルエラストマーの重量で約23乃至85%を占めるところの特許請求の範囲第1項記載のブレンド物。

7 式 $X_1-R_1-N=C=N-R_2 \rightarrow n N=C=N-R_3-X_2$ 、但し R_1, R_2 および R_3 は $C_1 \sim C_{12}$ 脂肪族、 $C_6 \sim C_{15}$ 脂環族、または $C_6 \sim C_{15}$ 芳香族二価炭化水素基およびそれらの組合わせであり、 X_1 お

よび X_2 は H 、 $-N-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}-\overset{\overset{O}{||}}{N}-R_4$ 、 $-N-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}-\overset{\overset{O}{||}}{O}-R_5$ であり、但し R_4, R_5 および R_6 は $C_1 \sim C_{12}$ 脂肪族、 $C_5 \sim C_{15}$ 脂環族および $C_6 \sim C_{15}$ 芳香族二価炭化水素基ならびにそれらの組合わせであり、さらに

加えて R_4 および R_5 は水素であることも可能であり、且つ n は少なくとも2である、を有するポリカルボジイミドを含有する特許請求の範囲第1項記載のブレンド物。

8 ポリカルボジイミドはコポリエステルエラストマーの重量で約0.2乃至30パーセントの量で存在するところの特許請求の範囲第7項記載のブレンド物。

9 コポリエステルエラストマーは、30℃においてメタクレゾール中で0.1g/dlの濃度において約0.75乃至1.7の固有粘度を有するところの特許請求の範囲第1項記載のブレンド物。

10 エチレン含有共重合体は重合せしめたアクリル酸メチル単位を含有し且つカルボン酸を含有する重合せしめた単位はマレイン酸水素エチルであるところの特許請求の範囲第9項記載のブレンド物。

11 エチレン共重合体上の酸基の一部分はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、または亜鉛イオンによつて中和せしめてあるところの特許請求の範囲第9項記載のブレンド物。

12 エチレン含有共重合体は重合せしめたメタクリル酸を含有するところの特許請求の範囲第9項記載のブレンド物。

13 エチレン含有共重合体はアクリル酸イソブチルおよびメタクリル酸を含有するところの特許請求の範囲第9項記載のブレンド物。」と補正する。

2 第4欄19, 22行、第5欄3, 11, 22行、第6欄31行、第7欄13行、第8欄8, 10~11, 12, 13~14, 22, 26~27, 39行「コポリエステル」を「コポリエステルエラストマー」と補正する。

昭和55年特許願第129227号(特公昭57-57490号、昭57.12.4発行の特許公報3(3)-98[253]号掲載)については特許法第64条の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。

特許第1272529号

Int. Cl. 4
C 08 G 59/08

識別記号 庁内整理番号
6958-4J

記

- 1 「特許請求の範囲」の項を「1 分子中に少なくとも1個のエポキシ基を有するエポキシ化合物に、
- (a) 分子中にSi原子に結合するOH基もしくは加水分解によつてOH基を生成し得る基のうちの少なくとも1種を有する有機ケイ素化合物および
- (b) 活性アルミナを添加配合し、触媒としての効果を利用することを特徴とするエポキシ系樹脂組成物。

2 有機ケイ素化合物がアルコキシシラン化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のエポキシ系樹脂組成物。

3 分子中に少なくとも1個のエポキシ基を有するエポキシ化合物に、

(a) 分子中にSi原子に結合するOH基もしくは加水分解によつてOH基を生成し得る基のうちの少なくとも1種を有する有機ケイ素化合物、

(b) カルボン酸無水物および

(c) 活性アルミナを添加配合し、触媒としての効果を利用することを特徴とするエポキシ系樹脂組成物。」と補正する。

2 第7欄10～19行「本発明……程度が良い。」を「本発明において、上記分子中にSi原子に結合するOH基もしくは加水分解によつてOH基を生成しうる基を少なくとも1種有する有機ケイ素化合物と共同してエポキシ樹脂を硬化する触媒として作用する活性アルミナは粉末状で使用する事が好ましく、その添加配合量はエポキシ樹脂に対し、重量比で5～400%、好ましくは20～200%程度が良い。」と補正する。

昭和51年特許願第102444号(特公昭58-45996号、昭58.10.13発行の特許公報3(3)-73(333)号掲載)については特許法第64条の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。

Int. Cl. 4
C 11 D 1/37

特許第1272679号

識別記号 庁内整理番号
6660-4H

記

1 「特許請求の範囲」の項を「1 a) 一般式

$R_1-CHCOOR_2$ (但し $R_1: C_{10} \sim C_{20}$ のアルキル基、

SO_3M

$R_2: C_1 \sim C_3$ のアルキル基、

$M: \text{アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属}$)

で示される α -スルホ脂肪酸エステル塩、

b) $C_{10} \sim C_{20}$ のオレフィンスルホン酸のアルカリ金属塩及び/又はアルカリ土類金属塩、及び

c) 平均分子量1000～10000のポリエチレングリコール

をa):b)=90:10～50:50(重量比)及びa)+b):c)=100:1～20(重量比)で含有することを特徴とする洗浄剤組成物。」と補正する。

2 第5欄17行「した。」の次に「なお、本例の $\#4$ の組成においてPEGに替へCMC, PVP及びPVAを用いたときの泡高、黄変度、難燃性を対比した。これを表-1Bとして示す。

表 - 1 B

試験項目	例 添加剤	実施例 1. $\#4$	比較 例			
		PEG	CMC	PVP	PVA	
泡 高 (mm)		20	13	14	14	
黄 変 度		0	3.0	2.0	2.0	
難 燃 性	炭 化 長 (cm)	1.5	8.0	7.0	2.0	
	残炭時間 (sec)	0	3.5	3.5	0	
	残じん時間 (sec)	0	2.0	0	0	

THIS PAGE BLANK (USPTO)